



PCT

**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM**  
**Internationales Büro**

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  C07D 301/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47614  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02816  (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1997 (30.05.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 23 611.8 13. Juni 1996 (13.06.96) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). WÜRZ, Harald [DE/DE]; Mühlstrasse 36, D-67487 Maikammer (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING EPOXIDES FROM OLEFINES AND HYDROGEN PEROXIDE			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EPOXIDEN AUS OLEFINEN UND WASSERSTOFFPEROXID			
(57) Abstract			
A process for producing epoxides from olefines and hydrogen peroxide or hydroperoxides using an oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with a zeolithic structure and in the absence of an anthrahydroquinone/anthroquinone redox system, in which the oxidation catalyst is formed by solidifying shaping processes.			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikat mit Zeolith-Struktur und in Abwesenheit eines Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsystems, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von 10 Titan- oder Vanadionsilikatiten mit Zeolith-Struktur.

Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und wäßrigem Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Titansilikatiten als Epoxidierungskatalysatoren sind aus der EP-A 100 119 (1) und der 15 US-A 5 384 418 bzw. US-A 5 463 090 (2) bekannt.

Gemäß (1) wird die Epoxidierung von Ethylen, Propen, Allylchlorid, 2-Buten, 1-Octen, 1-Tridecen, Mesityloxid, Isopren, Cycloocten und Cyclohexen mittels 36 gew.-%igem wäßrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 20 Gegenwart eines Titansilikatits, welcher in gepulverter Form oder mit einer Teilchengrößenverteilung von 25 bis 60 mesh (entsprechend einer Siebmaschenweite von 0,25 mm bis ca. 0,7 mm) vorliegt, in einem Autoklaven durchgeführt.

25 Aus (2) ist bekannt, daß man Titansilikatite, welche als Pulver, Kugeln, Extrudate oder Monolithe vorliegen können, in Kombination mit speziellen Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsystemen zur Epoxidierung von Olefinen wie Propen mittels Sauerstoff, welcher intermediär zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umgewandelt wird, verwenden kann. Die Titansilikatite können 1 bis 99 Gew.-% an Bindemitteln wie Silicium- oder Aluminiumoxid enthalten.

Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Epoxidierungsverfahren weisen jedoch Nachteile auf. Bei Verwendung von nicht geformten Epoxidierungskatalysatoren wie in (1) sind diese zu feinkörnig, so daß sie mechanische Probleme, beispielsweise bei deren Abtrennung, verursachen. Auch ist die Verwendung zusätzlicher Hilfsmittel wie der Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsysteme in (2) oft unerwünscht, da solche Hilfsmittel zusätzlich Kosten 40 und Aufwand verursachen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine einfaches und effizientes Epoxidierungsverfahren von Olefinen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr 45 aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und in Abwesenheit eines Anthrahydrochinon/ 5 Anthrachinon-Redoxsystems gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.

Als verfestigende Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zur einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Prozesse, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden 15 Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikel- 20 durchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der eingesetzte geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für 30 derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen; bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das  $SiO_2$  als Kieselgel oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungs- 35 schritt eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Ananxite.

40 Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungshilfsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgenden Kalzinierungsschritt vollständig verbrannt.

Die so hergestellten geformten Oxidationskatalysatoren weisen eine hohe massenspezifische Aktivität und eine für alle Umsetzungsfahrweisen und Reaktortypen ausreichende Härte und Abriebfestigkeit auf.

5

Die beschriebenen geformten Oxidationskatalysatoren sind im Prinzip aus der Schrift (2) bekannt.

Die geformten Oxidationskatalysatoren basieren auf Titan- oder 10 Vanadionsilikatiten mit Zeolith-Struktur. Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London 1987.

20 Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der 25 EP-A 311 983 oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

30 Im beschriebenen Oxidationskatalysator kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

35

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können 40 und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen  $\text{TiO}_2$ -Phasen unterscheiden.

Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wässrige Mischung aus einer 45  $\text{SiO}_2$ -Quelle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z.B. Tetrapropyl-

ammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von Alkalimetallverbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umgesetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver wird dann im Sinne der vorliegenden Erfindung wie oben beschrieben geformt.

Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind solche mit Pentasil-  
20 Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für 25 die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenits.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden kann 30 im Prinzip mit allen üblichen Umsetzungsfahrweisen und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Suspensionsfahrweise oder in einer Festbettanordnung. Man kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Vorzugsweise wird die Epoxidierung jedoch in einer Festbettapparatur durchgeführt.

35 Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird zweckmäßigerweise in flüssiger Phase mit wässrigem Wasserstoffperoxid, welches üblicherweise eine Konzentration von 10 bis 50 Gew.-% aufweist, durchgeführt. Man arbeitet vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 40 -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppe wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glycidide derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden sowie die darin verwendeten geformten Oxidationskatalysatoren weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Wie schon erwähnt besitzen die Oxidationskatalysatoren eine hohe massenspezifische Aktivität, welche sich auch im Laufe der Zeit nicht wesentlich vermindert, und eine ausreichende Härte und Abriebfestigkeit, was sie insbesondere für den Einsatz in Festbettapparaturen interessant macht. Dadurch, daß die Katalysatorformkörper keine klein- und kleinstteiligen Anteile besitzen, welche durch Rückhaltungseffekte negative Einflüsse ausüben können, ist das Neben- und Folgeproduktspektrum bei der Epoxidierung gering und eine damit verbundene Aktivitätsminderung über die Zeit praktisch nicht feststellbar.

Auch von Vorteil ist der nur geringe Anteil an benötigtem Bindemittel, d.h. maximal 10 Gew.-%, im geformten Oxidationskatalysator, üblicherweise enthalten solche Katalysatoren bis zu 20 Gew.-% an Bindemittel. Derart hohe Bindemittelgehalte beeinträchtigen naturgemäß die Aktivität des Katalysatores.

Weiterhin ist von Vorteil, daß keine zusätzlichen kostenintensiven oder Aufwand verursachenden Hilfsstoffe wie Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsysteme beim erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden müssen.

5

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Herstellung der Katalysatoren sowie die erfindungsgemäße Epoxidierung erläutern, ohne daß dadurch jedoch eine Beschränkung zu verstehen wäre.

#### 10 Beispiel 1

In einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) wurden 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren 15 (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) 20 abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°/min wurde der verschlossene Autoklav 25 (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 30 g).

Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

35

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO<sub>2</sub> betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 - 0,25 µm und das Produkt 40 zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 2

1000 g Titansilikat aus Beispiel 1 wurden in einer Mischung aus 45 6 l einer 5 gew.-%igen Schwefelsäure und 600 g 30 gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und bei 80°C 2h lang gerührt. Danach wurde der so behandelte Titansilikat abgesaugt und wei-

tere dreimal wie beschrieben behandelt. Danach wurde der Titansilikat in 6 l Wassersuspendiert, bei 80°C 2h lang gerührt und abgesaugt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Danach wurde der so behandelte Festkörper bei 150°C getrocknet und anschließend 5 bei 500°C 5h lang unter Luft kalziniert.

#### Beispiel 3

950g Titansilikat aus Beispiel 2 wurden in 6 l einer 10 1 gew.-%igen Natriumacetatlösung in Wasser suspendiert und für 20 min unter Rückfluß gekocht, danach wurde der Titansilikat abgesaugt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. An- schließend wurde der so behandelte Titansilikat in 6 l Wasser suspendiert, 30 min unter Rückfluß gekocht und abgesaugt. Auch 15 dieser Vorgang wurde wiederholt. Der Titansilikat wurde dann bei 150°C getrocknet und bei 500°C kalziniert.

#### Beispiel 4

20 100g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneten unter Zugabe von 95 ml Wasser verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5h lang kalziniert. 25 Die Seitendruckfestigkeit der Stränge ohne Binder betrug 9,5 N.

#### Beispiel 5

100g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 5g Methylcellulose 30 trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneten unter Zugabe von 70 ml Wasser und 12,5g ammoniumstabilisiertem Kiesesol (Ludox® AS-40, DuPont, 40 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbei- tet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 35 500°C 5h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge mit 4,8 Gew.-% an Binder betrug 22,5 N.

#### Vergleichsbeispiel A

40 120g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 6g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneten unter Zugabe von 40 ml Wasser und 60g Ludox AS-40 verdichtet und bei einem Preß- druck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 45 5h lang kalziniert. Die Druckfestigkeit der Stränge mit 20 Gew.-% an Binder betrug 36,7 N.

## Beispiel 6

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g geformter Titansilikatit (Splitt mit einem Durchmesser zwischen 0,5 mm und 1 mm) aus Beispiel 4 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,2 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 32,5 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 7,9 Gew.-%.

## 15 Beispiel 7

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g geformter Titansilikatit (Splitt mit einem Durchmesser zwischen 0,5 mm und 1 mm) aus Beispiel 5 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 21,0 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 31,0 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 6,9 Gew.-%.

## Vergleichsbeispiel B

30 In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g geformter Titansilikatit (Splitt mit einem Durchmesser zwischen 0,5 mm und 1 mm) aus Vergleichsbeispiel A eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,2 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 38,3 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug nur 0,9 Gew.-%.

## Vergleichsbeispiel C

45 In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g nicht geformter Titansilikatit aus Beispiel 3 eingefüllt und die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene

Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 23,2 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 34,0 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 24h bei 0°C unter Eigen-  
5 druck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 12,6 Gew.-%.

Der abzentrifugierte Katalysator wurde mit 10 ml Methanol  
10 gewaschen, erneut abzentrifugiert und mit 45 ml Methanol wieder in den Glasautoklaven gefüllt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,4 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 26,0 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reak-  
15 tionsmischung wurde 24 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylen-  
oxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 9,6 Gew.-%.

20 Der erneut abzentrifugierte Katalysator wurde mit 10 ml Methanol gewaschen, wiederum abzentrifugiert und mit 45 ml Methanol wieder in den Glasautoklaven gefüllt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 19,7 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 31,5 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 22,5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 7,8 Gew.-%.

30

#### Beispiel 8

In ein doppelwandiges Druck-Reaktionsrohr aus Glas (Innendurch-  
messer 17 mm, Länge 200 mm) wurden 10 g Katalysator-Stränge aus  
35 Beispiel 4 eingefüllt. Mit einer Kreislaufpumpe wurde der Reaktor in aufsteigender Fahrweise mit Methanol geflutet, wobei zunächst 150 ml des Lösungsmittels in geradem Durchgang gefahren wurden, um evtl. noch anhaftenden Katalysatorstaub zu entfernen.

40 Danach schaltete man den Lösungsmittelstrom als Rückführung mit einem Volumenstrom von ca. 5000 ml/h und kühlte den Reaktor mittels eines angeschlossenen Kryostaten auf eine Kühlmittel-Temperatur von ca. 0-5°C.

45 Mittels eines direkt unter dem Reaktorzufuß angeordneten Begasungsührers wurde Propen druckgeregelt bei 5 bis 7 bar zugefahren und innerhalb einer Stunde wurden über eine weitere Pumpe

10

1900 ml Wasserstoffperoxid (30 Gew.-% in Wasser) dem Kreislauf-Methanol zugesetzt.

Nach ca. 3 Stunden wurde mittels einer Probeschleife das Lösungsmittel analysiert. Die gaschromatographische Analyse zeigte einen Gehalt von 1,3 Gew.-% Propylenoxid entsprechend einer Ausbeute von 0,54 Mol. Die Lösungsmittelmengen im Umlauf betrug nach Reaktionsende ca. 3400 g.

10

15

20

25

30

35

40

45

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und in Abwesenheit eines Anthrahydrochinon/ Anthrachinon-Redoxsystems, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.
2. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der geformte Oxidationskatalysator einen Mindestpartikel-durchmesser von 0,5 mm aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.
4. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der geformte Oxidationskatalysator als Bindemittel Verbindungen des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans enthält.
5. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidierung in einer Festbettapparatur durchgeführt.
6. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propen und Wasserstoffperoxid nach den Ansprüchen 1 bis 5.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02816

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 May 1996 see the whole document, in particular page 3, lines 50,51 ---	1-6
X	EP 0 573 887 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 December 1993 see the whole document, in particular page 4, lines 20-23, pages 4 and 5, overlapping paragraph ---	1-6
X	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3 November 1993 see the whole document, in particular page 4, lines 16,17 ---	1-6 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

10 September 1997

Date of mailing of the international search report

19.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No	
PCT/EP 97/02816	

**C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHE S.P.A.) 5 August 1987 see the whole document, in particular page 2, lines 6-12 ---	1-6	
X	US 5 523 426 A (J.C. JUBIN JR. ET AL.) 4 June 1996 see the whole document, in particular column 5, lines 18-26 ---	1-6	
X	US 5 463 090 A (C.L. RODRIGUEZ ET AL.) 31 October 1995 cited in the application see the whole document, in particular column 6, lines 59-64 ---	1-6	
X	US 5 412 122 A (R.J. SAXTON ET AL.) 2 May 1995 see the whole document, in particular column 5, lines 62-68 ---	1-6	
X	US 5 384 418 A (J.G. ZAJACEK ET AL.) 24 January 1995 cited in the application see the whole document, in particular column 8, lines 57-66 ---	1-6	
X	US 5 374 747 A (R.J. SAXTON ET AL.) 20 December 1994 see the whole document, in particular column 5, lines 13-19 ---	1-6	
X	US 5 214 168 A (J.G. ZAJACEK ET AL.) 25 May 1993 see the whole document, in particular column 8, lines 9-15 ---	1-6	
P,X	EP 0 757 044 A (DEGUSSA AG) 5 February 1997 see the whole document, in particular column 3, lines 20-23 ---	1-6	
P,X	EP 0 743 094 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 20 November 1996 see the whole document, in particular page 3, lines 48,49 ---	1-6	
P,X	EP 0 732 327 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 18 September 1996 see the whole document, in particular column 6, lines 7-16 ---	1-6	
1	A	EP 0 200 260 A (ENICHEM SINTESI S.P.A.) 10 December 1986 see the whole document -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 712852 A	22-05-96	US 5646314 A		08-07-97
		CN 1131152 A		18-09-96
		JP 8225556 A		03-09-96
EP 573887 A	15-12-93	DE 4218765 A		09-12-93
		DE 59303823 D		24-10-96
EP 568336 A	03-11-93	US 5262550 A		16-11-93
		AT 129708 T		15-11-95
		DE 69300720 D		07-12-95
		DE 69300720 T		11-04-96
		ES 2079236 T		01-01-96
		JP 6009592 A		18-01-94
EP 230949 A	05-08-87	DE 3780476 A		27-08-92
		JP 8016105 B		21-02-96
		JP 62185081 A		13-08-87
		US 4824976 A		25-04-89
		US 4937216 A		26-06-90
US 5523426 A	04-06-96	CA 2166425 A		05-07-96
		CN 1134937 A		06-11-96
		EP 0720984 A		10-07-96
		JP 8245603 A		24-09-96
US 5463090 A	31-10-95	EP 0709339 A		01-05-96
US 5412122 A	02-05-95	NONE		
US 5384418 A	24-01-95	CA 2137048 A		26-07-95
		CN 1109883 A		11-10-95
		EP 0677518 A		18-10-95
		JP 7206836 A		08-08-95
US 5374747 A	20-12-94	CA 2138840 A		24-06-95
		CN 1113454 A		20-12-95
		EP 0659685 A		28-06-95
		JP 7242649 A		19-09-95
		US 5453511 A		26-09-95
		US 5621122 A		15-04-97

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5374747 A		US 5527520 A	18-06-96
US 5214168 A	25-05-93	EP 0568337 A JP 6009593 A	03-11-93 18-01-94
EP 757044 A	05-02-97	DE 19528220 C CA 2182437 A CN 1145279 A JP 9117669 A US 5620935 A	09-01-97 02-02-97 19-03-97 06-05-97 15-04-97
EP 743094 A	20-11-96	CA 2176407 A JP 8309200 A	19-11-96 26-11-96
EP 732327 A	18-09-96	CA 2170557 A CN 1138039 A JP 8245604 A	16-09-96 18-12-96 24-09-96
EP 200260 A	05-11-86	US 4859785 A US 4954653 A US 4701428 A	22-08-89 04-09-90 20-10-87

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02816

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 22.Mai 1996 siehe das ganze Dokument, insbesondere Seite 3, Zeilen 50, 51 ---	1-6
X	EP 0 573 887 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15.Dezember 1993 siehe das ganze Dokument, insbesondere Seite 4, Zeilen 20-23, Seiten 4 und 5, übergreifender Absatz ---	1-6
X	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3.November 1993 siehe das ganze Dokument, insbesondere Seite 4, Zeilen 16, 17 ---	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19.09.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02816

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHE S.P.A.) 5.August 1987 siehe das ganze Dokument, insbesondere Seite 2, Zeilen 6-12 ---	1-6
X	US 5 523 426 A (J.C. JUBIN JR. ET AL.) 4.Juni 1996 siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 5, Zeilen 18-26 ---	1-6
X	US 5 463 090 A (C.L. RODRIGUEZ ET AL.) 31.Oktober 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 6, Zeilen 59-64 ---	1-6
X	US 5 412 122 A (R.J. SAXTON ET AL.) 2.Mai 1995 siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 5, Zeile 62-68 ---	1-6
X	US 5 384 418 A (J.G. ZAJACEK ET AL.) 24.Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 8, zeilen 57-66 ---	1-6
X	US 5 374 747 A (R.J. SAXTON ET AL.) 20.Dezember 1994 siehe das ganze dokument, insbesondere Spalte 5, Zeilen 13-19 ---	1-6
X	US 5 214 168 A (J.G. ZAJACEK ET AL.) 25.Mai 1993 siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 8, Zeilen 9-15 ---	1-6
P,X	EP 0 757 044 A (DEGUSSA AG) 5.Februar 1997 siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 3, Zeilen 20-23 ---	1-6
P,X	EP 0 743 094 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 20.November 1996 siehe das ganze Dokument, insbesondere Seite 2, Zeilen 48, 49 ---	1-6
P,X	EP 0 732 327 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 18.September 1996 siehe das ganze Dokument, insbesondere Spalte 6, Zeilen 7-16 ---	1-6
1 1	A EP 0 200 260 A (ENICHEM SINTESI S.P.A.) 10.Dezember 1986 siehe das ganze Dokument -----	1-6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 712852 A	22-05-96	US 5646314 A CN 1131152 A JP 8225556 A	08-07-97 18-09-96 03-09-96
EP 573887 A	15-12-93	DE 4218765 A DE 59303823 D	09-12-93 24-10-96
EP 568336 A	03-11-93	US 5262550 A AT 129708 T DE 69300720 D DE 69300720 T ES 2079236 T JP 6009592 A	16-11-93 15-11-95 07-12-95 11-04-96 01-01-96 18-01-94
EP 230949 A	05-08-87	DE 3780476 A JP 8016105 B JP 62185081 A US 4824976 A US 4937216 A	27-08-92 21-02-96 13-08-87 25-04-89 26-06-90
US 5523426 A	04-06-96	CA 2166425 A CN 1134937 A EP 0720984 A JP 8245603 A	05-07-96 06-11-96 10-07-96 24-09-96
US 5463090 A	31-10-95	EP 0709339 A	01-05-96
US 5412122 A	02-05-95	KEINE	
US 5384418 A	24-01-95	CA 2137048 A CN 1109883 A EP 0677518 A JP 7206836 A	26-07-95 11-10-95 18-10-95 08-08-95
US 5374747 A	20-12-94	CA 2138840 A CN 1113454 A EP 0659685 A JP 7242649 A US 5453511 A US 5621122 A	24-06-95 20-12-95 28-06-95 19-09-95 26-09-95 15-04-97

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. nummer des Aktenzeichen

PCT/EP 97/02816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5374747 A		US 5527520 A	18-06-96
US 5214168 A	25-05-93	EP 0568337 A JP 6009593 A	03-11-93 18-01-94
EP 757044 A	05-02-97	DE 19528220 C CA 2182437 A CN 1145279 A JP 9117669 A US 5620935 A	09-01-97 02-02-97 19-03-97 06-05-97 15-04-97
EP 743094 A	20-11-96	CA 2176407 A JP 8309200 A	19-11-96 26-11-96
EP 732327 A	18-09-96	CA 2170557 A CN 1138039 A JP 8245604 A	16-09-96 18-12-96 24-09-96
EP 200260 A	05-11-86	US 4859785 A US 4954653 A US 4701428 A	22-08-89 04-09-90 20-10-87